





SILICONE RUBBER COMPOSITION

Patent number: JP2000248183
Publication date: 2000-09-12
Inventor: KOBAYASHI HIDEKI; HONMA HIROSHI; MASATOMI TORU
Applicant: DOW CORNING TORAY SILICONE
Classification:
- International: C08L83/08; C08L27/12; C08L51/08; C08L83/05; C08L83/07
- european: C08G77/24; C08G77/46; C08G77/50; C08L83/04
Application number: JP19990049835 19990226
Priority number(s): JP19990049835 19990226

Also published as:

 EP1031613 (A2)
 US6303675 (B1)
 EP1031613 (A3)
 CA2299001 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP2000248183

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicone rubber composition which can turn into a silicon rubber having excellent water repellency and oil repellency after its curing. **SOLUTION:** A silicone rubber composition contains the following perfluoroalkyl group-containing polydiorganosiloxane of 0.01-50 wt.%. The perfluoroalkyl group-containing polydiorganosiloxane has an organic group selected from the group consisting of a polyoxyalkylene group-containing organic group, an at least 12C alkyl group and a polydialkylsiloxane chain-containing organic group at a side chain (F1) and a perfluoroalkyl group-containing organic group represented by the formula: $F(CF_2)_a-R1$ (wherein R1 is an alkylene group, an alkylene oxy alkylene group, or a group having $=CO$ or $-COO-$ on alkylene chain's way; and (a) is an integer of at least 3) at a side chain or a molecular chain end (F2), and a weight-average molecular weight of at least 1,000.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2 0 0 0 - 2 4 8 1 8 3

(P 2 0 0 0 - 2 4 8 1 8 3 A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000. 9. 12)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 L 83/08

C 0 8 L 83/08

4J002

27/12

27/12

51/08

51/08

83/05

83/05

83/07

83/07

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 1 2 頁)

(21) 出願番号

特願平11-49835

(71) 出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコン株式会
社

東京都千代田区丸の内一丁目1番3号

(22) 出願日

平成11年2月26日 (1999. 2. 26)

(72) 発明者 小林 秀樹

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコ
ーニング・シリコン株式会社研究開発本
部内

(72) 発明者 本間 博

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコ
ーニング・シリコン株式会社研究開発本
部内

最終頁に続く

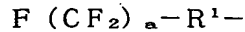
(54) 【発明の名称】 シリコンゴム組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化後、撥水性、撥油性に優れたシリコン
ゴムになり得るシリコンゴム組成物を提供する。【解決手段】 下記パーフルオロアルキル基含有ポリジ
オルガノシロキサンを 0. 0 1 ~ 5 0 重量%含有するこ
とを特徴とするシリコンゴム組成物。側鎖に (F 1)
ポリオキシアルキレン基含有有機基、炭素数 1 2 以上の
アルキル基およびポリジアルキルシロキサン鎖含有有機
基からなる群から選択される有機基を有し、かつ、側鎖
または分子鎖末端に (F 2) 一般式: $F(CF_2)_a-R$
1- (式中、R¹はアルキレン基、アルキレンオキシアル
キレン基、またはアルキレン鎖の途中に=COないし
COO-が存在する基であり、aは3以上の整数であ
る。) で表されるパーフルオロアルキル基含有有機基を
有し、重量平均分子量が 1, 0 0 0 以上である、パーフ
ロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサン。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを0.01～50重量%含有することを特徴とするシリコンゴム組成物。(F1)側鎖にポリオキシアルキレン基含有有機基、炭素数12以上のアルキル基およびポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基からなる群から選択される有機基を有し、かつ、側鎖または分子鎖末端に(F2)一般式：



(式中、 R^1 はアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、またはアルキレン鎖の途中に $=CO$ ないし $-COO-$ が存在する基であり、 a は3以上の整数である。)で表されるパーフルオロアルキル基含有有機基を有し、重量平均分子量が1,000以上である、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサン。

【請求項2】 付加反応硬化型シリコンゴム組成物である請求項1記載のシリコンゴム組成物。

【請求項3】 有機過酸化物硬化型シリコンゴム組成物である請求項1記載のシリコンゴム組成物。

【請求項4】 さらに、フッ素樹脂粉末を0.01～50重量%以下を含有することを特徴とする請求項1～請求項3のいずれか1項記載のシリコンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はシリコンゴム組成物に関し、詳しくは、硬化後、撥水性、撥油性に優れたシリコンゴムになり得るシリコンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその問題点】ジメチルポリシロキサンを主剤とするシリコンゴムは、耐候性、耐熱性、耐寒性等に優れおり、かかる特性が要求される用途に使用されている。ところが、この種のシリコンゴムは、応力が付加された状態で、長時間繰り返して使用されるとゴム弾性を失ったり、潤滑性が低下して摩耗したりするという欠点があり、かかる特性が要求される用途、例えば、車両用ワイパーブレードゴム部材、印字活字用ゴム部材、キーボードパッドゴム部材等としては必ずしも十分に満足できるものではなかった。そのため、シリコンゴムを構成するオルガノポリシロキサンにフッ素原子含有有機基を導入して、その応力耐久性、潤滑性等を向上させる試みが行われている。例えば、特開平9-226529号公報では、 γ -トリフルオロプロピル基を含有するオルガノポリシロキサンを主剤としたシリコンゴムからなる車両用ワイパーブレードが提案されている。また、シリコンゴムにフッ素樹脂粉末を配合してシリコンゴムの応力耐久性、潤滑性等を向上させる試みが行われている。例えば、特開平5-117530号公報ではシリコンゴムにフッ素樹脂粉末を配合したシリコンゴムからなる車両用ワイパーブレードが提案されている。また、特開昭60-36171号ではシリコンゴ

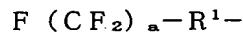
ムにフッ素樹脂粉末を配合してなる印字活字用ゴム部材に適したシリコンゴムが提案されている。しかし、これらのシリコンゴムは、いずれも、撥水性、撥油性が不十分であり、用途によっては十分満足できるものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記問題点について鋭意検討した結果本発明に到達した。即ち、本発明の目的は、硬化後、撥水性、撥油性に優れたシリコンゴムとなり得るシリコンゴム組成物を提供することにある。

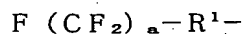
【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを0.01～50重量%含有することを特徴とするシリコンゴム組成物によって達成される。(F1)側鎖にポリオキシアルキレン基含有有機基、炭素数12以上のアルキル基およびポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基からなる群から選択される有機基を有し、かつ、側鎖または分子鎖末端に(F2)一般式：

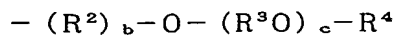


(式中、 R^1 はアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、またはアルキレン鎖の途中に $=CO$ ないし $-COO-$ が存在する基であり、 a は3以上の整数である。)で表されるパーフルオロアルキル基含有有機基を有し、重量平均分子量が1,000以上である、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサン。

【0005】これを説明するに、本発明に使用されるパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンは、側鎖に(F1)ポリオキシアルキレン基含有有機基、炭素数12以上のアルキル基およびポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基からなる群から選択される有機基を有し、かつ、側鎖または分子鎖末端に(F2)一般式：



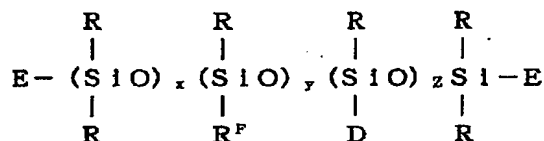
(式中、 R^1 はアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、またはアルキレン鎖の途中に $=CO$ ないし $-COO-$ が存在する基であり、 a は3以上の整数である。)で表されるパーフルオロアルキル基含有有機基を有し、重量平均分子量が1,000以上である。ここで、(F1)のポリオキシアルキレン基含有有機基としては、一般式：



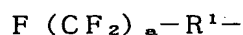
(式中、 R^2 は2価炭化水素基であり、 R^3 は炭素原子数1～4の2価炭化水素基であり、 R^4 は水素原子、1価炭化水素基またはアシル基である。また、 b は0または1であり、 c は1～300の整数であり、好ましくは5以上の整数である。)炭素数12以上のアルキル基としては、 n -ドデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ヘキサデシル基、 n -オクタデシル基などが例示される。

ポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基としては、ポリジメチルシロキサン鎖に結合したアルキレン基またはアルキレンオキシアルキレン基が例示される。ここで、ポリジアルキルシロキサンの重合度は5以上であることが好ましい。かかるポリジオルガノシロキサンとしては、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

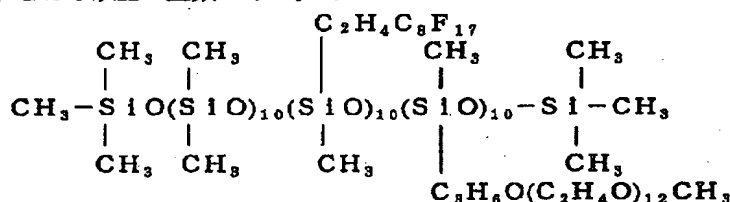
【化1】



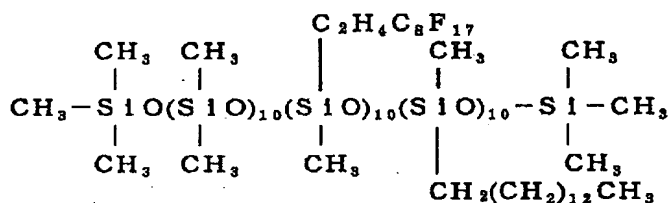
上式中、Rは置換もしくは非置換の1価炭化水素基であり、具体的には、炭素原子数1～30のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等が挙げられる。これらの中でもメチル基、フェニル基が代表的である。R^Fは、上記の一般式：



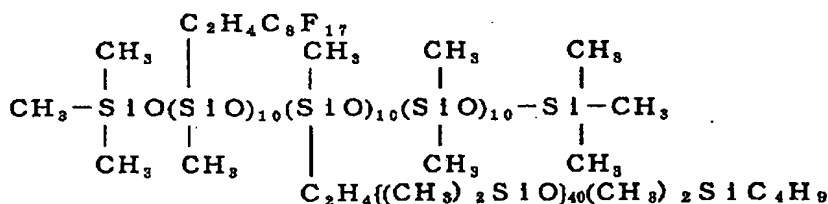
で表されるパーフルオロアルキル基含有有機基であり、式中、R¹はアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、またはアルキレン鎖の途中に＝COないし－COOーが存在する基であり、aは3以上の整数である。R*



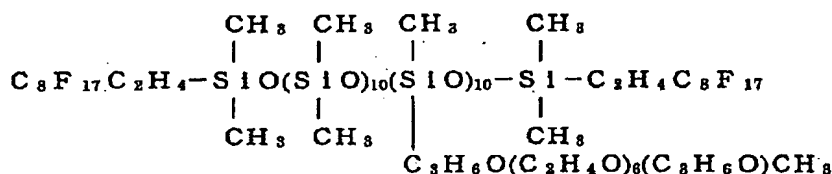
【化3】



【化4】



【化5】

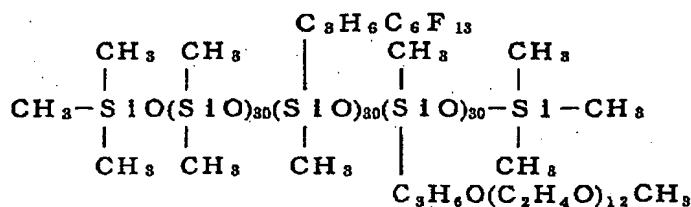


【化6】

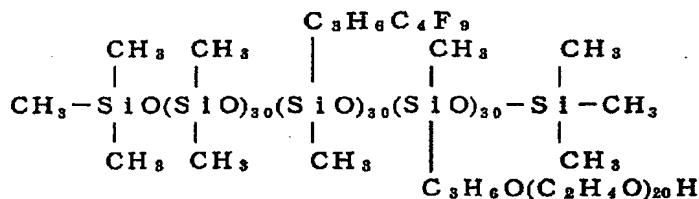
*¹のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基が好適であり、R¹のアルキレンオキシアルキレン基としては、エチレンオキシエチレン基、エチレンオキシプロピレン基、プロピレンオキシプロピレン基が例示される。Dは、ポリオキシアルキレン基含有有機基、炭素数12以上のアルキル基、ポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基から選択される有機基である。Eは、R、R^FおよびDから選択される基である。また、xは0～500の数であり、yは1～500の数であり、zは1～5000の数である。また(x+y+z)は2～1500の範囲であることが好ましい。尚、このポリジオルガノシロキサンの分子鎖末端Eの少なくとも片方が(F2)のパーフルオロ基含有有機基である場合は、yは0でもよい。このポリジオルガノシロキサンは、(F2)のパーフルオロ基含有有機基および(F1)の非フッ素系置換基である有機基がシロキサン主鎖に対してグラフト鎖として配列しているものが好ましい。

【0006】かかるパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンとしては、下記化学構造式で示される化合物が挙げられる。

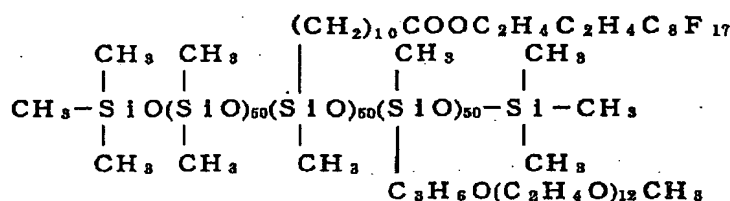
【化2】



【化7】

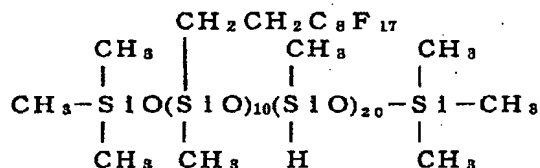


【化8】



【0007】かかるパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンは、例えば、式：

【化9】



で示されるポリシロキサンに、

式： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{H}$

で表されるアルケニル基含有ポリオキシアルキレン化合物、例えば、 α -オレフィンのようなアルケニル基含有炭化水素化合物とか

式： $\text{CH}_2=\text{CH}\{(\text{CH}_3)_2\text{SiO}\}_{40}(\text{CH}_3)_2\text{SiR}^2$

(式中、 R^2 は一価炭化水素基である。)のようなビニル基含有ジメチルポリシロキサンを、塩化白金酸等ヒドロシリル化反応の触媒の存在下、必要に応じて有機溶媒の存在下に、加熱して付加反応させることにより製造す*

ることができる。

【0008】かかるパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンがシリコンゴム組成物中に占める量は、0.01～50重量%の範囲内であり、0.1～30重量%の範囲内が好ましく、0.2～20重量%の範囲内がより好ましい。

【0009】本発明のシリコンゴム組成物は上記のようなパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを0.01～50重量%含有するものであり、硬化してシリコンゴムになり得るものである。かかる本発明のシリコンゴム組成物は従来公知のシリコンゴム組成物に上記のようなパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを添加配合することにより得られる。ここで、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを添加配合するシリコンゴム組成物としては、付加反応硬化型シリコンゴム組成物、有機過酸化物硬化型シリコンゴム組成物および縮合反応硬化型シリコンゴム組成物がある。

【0010】付加反応硬化型シリコンゴム組成物の代

(a-1) 25℃における粘度が40mPa・s以上であり、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するポリジオルガノシロキサン

100重量部、

(b-1) 25℃における粘度が1～1,000mPa・sであり、1分子中に3個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

0.5～90重量部、
1～90重量部

(c-1) 補強性充填剤
および

(d-1) 白金系触媒

(a) 成分と(b)成分の合計量100重量部に対して白金金属として

0.1~1.000重量部。

【0011】この付加反応硬化型シリコンゴム組成物を説明するに、(a-1)成分のポリオルガノシロキサンは付加反応硬化型のシリコンゴム組成物の主成分であり、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(5-ヘキセニル)シロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体が例示される。

【0012】この付加反応硬化型シリコンゴム組成物において、(b-1)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンは架橋剤であり、25℃における粘度が1~1,000mPa・sであり、かつ、1分子中に3個以上のケイ素原子結合水素原子を有することが必要である。(b-1)成分の代表例は、平均単位式： $R^5_3SiO_{(4-b)/2}$ (式中、 R^5 はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、bは1.50~3.00の数である。)で表すことができる。上式中、 R^5 はアルケニル基を除く一価炭化水素基または水素原子であり、上式で表されるオルガノポリシロキサン分子中の少なくとも3個の R^5 は水素原子であることが必要である。 R^5 の一価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基が例示される。これらの中でも、メチル基が好ましい。(b)成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられる。(b-1)成分の分子構造が直鎖状である場合には、その分子鎖末端基として具体的には、トリメチルシロキシ基、ジメチルフェニルシロキシ基、ジメチルハイドロジェンシロキシ基、ジメチルヒドロキシシロキシ基が例示される。また、(b-1)成分の25℃における粘度は、1~1,000mPa・sの範囲であることが必要であり、5~500mPa・sの範囲であることが好ましい。これは、(b-1)成分の25

℃における粘度が1mPa・s未満であると、(b-1)成分が揮発し易く、得られるシリコンゴム組成物の組成が安定しないためであり、またこの粘度が1,000mPa・sを越えると、得られたシリコンゴム組成物の硬化時間が短すぎる等の不都合が起るためである。

【0013】かかる(b-1)成分としては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、環状メチルハイドロジェンポリシロキサン、環状メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体が例示される。

【0014】この付加反応硬化型のシリコンゴム組成物において、(b-1)成分の配合量は(a-1)成分100重量部に対して0.5~90重量部の範囲であることが必要であり、1~80重量部の範囲であることが好ましい。これは(b-1)成分の配合量が、(a-1)成分100重量部に対して0.5重量部未満であると、得られたシリコンゴム組成物の硬化性が不十分となるためであり、また、この配合量が90重量部を越えると、得られたシリコンゴム成形品の物理的強度が低下するためである。

【0015】この付加反応硬化型のシリコンゴム組成物において、(c-1)成分の補強性充填剤としては、シリコンゴム組成物に使用されている従来公知の補強性充填剤が使用可能である。かかる補強性充填剤としては乾式法で得られるヒュームドシリカ、焼成シリカ微粉末、湿式法で得られる沈殿シリカ微粉末があり、また、これらのシリカの表面がジメチルジクロロシランやヘキサメチルジシラザンで処理された疎水性シリカ微粉末も使用できる。これらのシリカ微粉末はBET法比表面積が50m²/g以上であるものが好ましく、100~400m²/gの範囲内にあるものがより好ましい。

【0016】この付加反応硬化型のシリコンゴム組成物において、(c-1)成分の配合量は、(a-1)成分100重量部に対して1~90重量部の範囲であることが必要であり、さらに1~80重量部の範囲であることが好ましい。これは、(c-1)成分の配合量が、(a-1)成分100重量部に対して90重量部を超えると、得られたシリコンゴム組成物の硬化性が不十分となるためであり、またこの配合量が1重量部未満であると、得られたシリコンゴムの物理的強度が低下するためである。

【0017】(d-1)成分の白金系触媒は、(a-1)成分と(b-1)成分の付加反応を促進して硬化させるための触媒である。(d-1)成分としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、塩化白金酸とジビニルテトラメチルジシロキサンとの錯体、塩化白金酸とケトン類との錯体、白金を担持したアルミナ微粉末、白金を担持したシリカ微粉末が例示される。本成分の配合量は(a-1)成分と(b-1)成分の合計量100万重量部に対して、白金金属として1~1,000重量部となるような量である。

【0018】この付加反応硬化型のシリコンゴム組成物には、上記(a-1)成分~(d-1)成分以外に、*

(a-2) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するジオルガ

ノポリシロキサン

(c-2) 補強性充填剤

および

(d-2) 有機過酸化物

【0020】この有機過酸化物硬化型のシリコンゴム組成物において、(a-2)成分のポリジオルガノシロキサンは主剤であり、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有することが必要である。このような(a-2)成分の代表例は、平均単位式： $R^4_a SiO_{(4-a)/2}$ (式中、 R^4 は一価炭化水素基であり、 a は1.95~2.05の数である。)で表される化合物である。上式中、 R^4 の一価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラール基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基が例示される。但し、上式で表されるオルガノポリシロキサン分子中の少なくとも2個の R^4 は上記例示のアルケニル基であることが必要である。 R^4 のアルケニル基以外の一価炭化水素基としてはメチル基が好ましい。また、上式中、 a は1.95~2.05の数である。また、

(a-2)成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状が挙げられ、好ましくは直鎖状である。また、この(a-2)成分のポリジオルガノシロキサンは25℃における粘度が100,000mPa・sを示すものから、生ゴム状である高粘度のものが好ましく、特に生ゴム状である高粘度のものが好ましい。また、(a-2)成分の分子構造が直鎖状である場合には、その分子鎖末端基として具体的には、トリメチルシロキシ基、ジメチルビニルシロキシ基、ジメチルフェニルシロキシ基、ジメチルヒドロキシシロキシ基が例示される。

【0021】(a-2)成分のポリジオルガノシロキサ※

(a-3) 25℃における粘度が40mPa・s以上であり、1分子中に少なく

*この組成物の室温における保存安定性を付与するため、付加反応抑制剤を配合することができる。付加反応抑制剤として具体的には、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-3-オール、フェニルブチノール等のアルキニルアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-イン、ベンゾトリアゾール、メチルビニルシロキサン環状体が例示される。本成分の配合量は任意量であり、好ましくは(a-1)成分100重量部に対して0.001~5重量部の範囲である。

【0019】有機過酸化物硬化型シリコンゴム組成物としては、下記組成からなるものが例示される。

100重量部、

1~90重量部

0.01~20重量部

※ンとして具体的には、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(5-ヘキセニル)シロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体が例示される。

【0022】(c-2)成分の補強性充填剤は前記付加反応硬化型シリコンゴム組成物にて説明した(c-1)成分と同様のものであり、同様のものが例示される。

【0023】(d-2)成分の有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキサイド、 α -メチルベンゾイルパーオキサイド、 m -メチルベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリーブチルパーオキシ)ヘキサン等が例示される。本成分の配合量は、通常、(a-2)成分100重量部に対して0.01~20重量部の範囲である。

【0024】また、縮合反応硬化型シリコンゴム組成物としては、下記組成からなるものが例示される。

11

とも2個のシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有するポリジオルガノシロキサン

(b-3) 一般式: $R^e SiX_{4-e}$

(式中、 R^e は、炭素数1~8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、 e は0、1または2であり、 X は湿気加水分解性基である。)で示されるオルガノシランまたはその部分加水分解縮合物

(c-3) 補強性充填剤

および

(d-3) 縮合反応促進触媒

【0025】この縮合反応硬化型のシリコーンゴム組成物において、(a-3)成分のポリジオルガノシロキサンは主剤であり、25℃における粘度が40mPa・s以上であり、かつ、1分子中に少なくとも2個のシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基を有することが必要である。(a-1)成分の代表例は、平均単位式: $R^e SiO_{(4-e)/2}$ (式中、 R^e は一価炭化水素基またはシラノール基であり、 e は1.95~2.05の数である。)で表すことができる。上式中、 R^e は一価炭化水素基またはシラノール基であり、上式で表されるポリジオルガノシロキサン分子の少なくとも2個の R^e はシラノール基もしくはケイ素原子結合加水分解性基であることが必要である。 R^e の一価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基;ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基;フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基;ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基;3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基が例示される。これらの中でもメチル基が好ましい。また、上式中、 e は1.95~2.05の数である。ここで(a-3)成分の分子構造は特に限定されず、例えば、直鎖状、環状、網状、一部分岐を有するものが挙げられるが、好ましくは直鎖状である。また、(a-3)成分の分子構造が直鎖状である場合には、その分子鎖末端基としては、ジメチルヒドロキシシロキシ基、メチルフェニルヒドロキシシロキシ基が例示される。また、(a-3)成分の25℃における粘度は、40mPa・s以上であることが必要であり、その上限としては生ゴム状の粘度のものまで使用することができる。

【0026】(a-3)成分のポリジオルガノシロキサンとしては、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖メチルフェ

12

100重量部、

0.5~90重量部、

1~90重量部

0.01~20重量部

ニルポリシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチル(5-ヘキセニル)シロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロキシシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルメトキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端メチルジメトキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン等が例示される。

【0027】この縮合反応硬化型のシリコーンゴム組成物において、(b-3)成分のオルガノシランまたはその部分加水分解縮合物は、架橋剤として作用し、本発明組成物を室温で硬化させる働きをする。式中、 e は0、1または2であるが、好ましくは1である。 X は湿気加水分解性基であり、アルコキシ基、ジオルガノケトオキシム基、アルコキシ基、アシロキシ基、モノオルガノアミノ基、ジオルガノアミノ基、 N -オルガノアシルアミノ基、 N 、 N -ジオルガノヒドロキシアミノ基、アルケニロキシ基等がある。具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ジメチルケトオキシム基、メチルエチルケトオキシム基、メトキシエトキシ基、アセトキシ基、 N -ブチルアミノ基、メチルアセトアミド基、 N 、 N -ジエチルヒドロキシアミノ基、プロペノキシ基等が挙げられる。 R^e は、炭素数1~8の置換または非置換の1価炭化水素基であり、 e は0、1または2であり、具体例としては、メチル基、エチル基、 $tert$ -ブチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、オクタデシル基などのアルキル基;ビニル基、アリル基などのアルケニル基;シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基;シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基などのシクロアルケニル基;フェニル基、ナフチル基などのアリール基;ベンジル基、フェニルエチル基、キシリル基のようなアラールキル基;トリル基、ジメチルフェニル基のようなアルカリル基;クロロメチル基、クロロプロピル基などのハロゲン化炭化水素基;3,3,3-トリフルオロプロピル基、 $F(CF_2)_aCH_2CH_2$ -基(a は、上記と同じである。)などのフルオロアルキル基などが例示される。これらの中でも、メチル基、ビニル基が好ましい。

【0028】本成分の配合量は、通常、(a-3)成分100重量部に対して0.5~90重量部の範囲内であり、1~80重量部の範囲であることが好ましい。これ

は、(b-3)成分の配合量が(a-3)成分100重量部に対して0.5重量部未満であると、得られたシリコンゴム組成物の硬化が不十分となるためであり、またこの配合量が90重量部を越えると、得られたシリコンゴムの物理的強度が低下するためである。特に、

(a-3)成分のケイ素原子に結合した水酸基あるいは加水分解性基の量と、(b-3)成分中の湿気加水分解性基Xの含有量を考慮して、湿気非存在下では長期間貯蔵可能であり、湿気存在下では室温硬化するのに必要な量が選択される。

【0029】(c-3)成分の補強性充填剤は、前記付加反応硬化型のシリコンゴム組成物にて説明した(c-1)成分と同様なものであり同様なものが例示される。

【0030】(d-3)成分は、(a-3)成分と(b-3)成分の縮合反応を促進して本組成物を硬化させるための触媒である。かかる触媒としては、通常、シラノール基の脱水縮合に用いられている縮合反応促進触媒が有効である。具体的には、ジブチル錫アセテート、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫ジオクトエート、オクトエ酸第1錫、ナフテン酸第1錫、オレイン酸第1錫、イソ酪酸第1錫、リノール酸第1錫、ステアリン酸第1錫、ベンゾール酸第1錫、ナフトエ酸第1錫、ラウリン酸第1錫、オルソーチム酸第1錫、 β -ベンゾイルプロピオン酸第1錫、クロトン酸第1錫、トロバ酸第1錫、P-プロモ安息香酸第1錫、パルミトオレイン酸第1錫、桂皮酸第1錫、フェニル酢酸の第1錫塩等のカルボン酸の錫塩これらカルボン酸の鉄塩マンガネウム塩もしくはコバルト塩テトラアルキルチタネートジアルキルチタネートの錯塩オルガノシロキシチタネート等が例示される。かかる(d-3)成分は(b-3)成分の湿気加水分解性基の種類に応じて適合したものを選択して使用するのが好ましい。本成分の配合量は、通常、(a-3)成分100重量部に対して0.01~20重量部の範囲である。

【0031】本発明のシリコンゴム組成物は、上記のような(a-1)成分~(d-1)成分、(a-2)成分~(d-2)成分あるいは(a-3)成分~(d-3)成分をニーダーミキサー、パンバーミキサー、2本ロール等の混合機を用いて均一に混合することによって容易に製造することができる。尚、この場合(a-1)成分~(d-1)成分、(a-2)成分~(d-2)成分あるいは(a-3)成分~(d-3)成分からなるシリコンゴム組成物を予め製造しておき、これに上記パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを添加配合してもよいし、これらのシリコンゴム組成物を製造する過程でパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを添加配合してもよい。

【0032】さらに、本発明のシリコンゴム組成物においては、潤滑性をさらに向上させるためにはフッ素樹

脂粉末を配合することが好ましい。フッ素樹脂粉体としては、四フッ化エチレン樹脂粉末、三フッ化塩化エチレン樹脂粉末、四フッ化エチレン六フッ化エチレンプロピレン樹脂粉末、フッ化ビニル樹脂粉末、フッ化ビニリデン樹脂粉末、二フッ化二塩化エチレン樹脂粉末等が挙げられる。かかるフッ素樹脂粉末の添加量は、必要に応じて調整されるが、好ましくは、(a-1)成分~(d-1)成分、(a-2)成分~(d-2)成分あるいは(a-3)成分~(d-3)成分からなるシリコンゴム組成物の合計量に対して、0.1~50重量%以下の範囲である。尚、このフッ素樹脂粉末を配合する場合、上記パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンはフッ素樹脂粉末のシリコンゴム組成物への分散性を向上させる作用をする。そのため、フッ素樹脂粉末の凝集や分散不良を起こさずに撥水性や潤滑性を付与できるという特徴がある。

【0033】本発明に使用されるシリコンゴム組成物は上記のような(a-1)成分~(d-1)成分、(a-2)成分~(d-2)成分あるいは(a-3)成分~(d-3)成分からなるものであるが、これらの成分に加えてシリコンゴム組成物に添加配合することが公知とされる従来公知の各種添加剤、例えば、カーボンブラック粉末、炭酸カルシウム粉末、石英粉末、タルク粉末、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末、ガラス繊維、アスベスト、有機樹脂繊維等の準補強性充填剤ないし、非補強性充填剤、内部離型剤、耐熱剤、密封老化改良剤、密着性向上剤、色素、顔料等を添加配合することは本発明の目的を損なわない限り差し支えない。

【0034】以上のような本発明のシリコンゴム組成物は、硬化後、撥水性、撥油性に優れたシリコンゴムになるので、かかる特性を要求される用途、例えば、車両用ワイパーブレードゴム部材、キーボードゴム部材等に適用されるシリコンゴム組成物として有用である。

【0035】

【実施例】以下、本発明を実施例により詳細に説明する。尚、実施例中、粘度は25℃における値である。また、シリコンゴム組成物の可塑性は、JIS K6300未加硫ゴムの物理試験方法に準じて測定した。また、シリコンゴムの水に対する接触角とヘキサデカンに対する接触角の測定は、自動接触角測定装置(協和界面科学株式会社製)を用いて測定した。

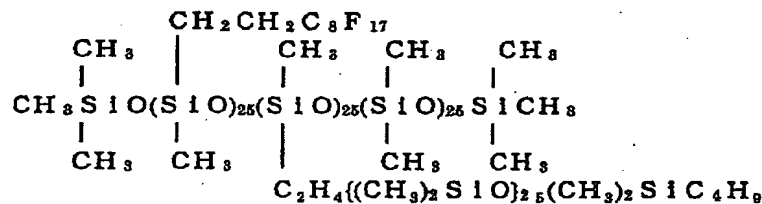
【0036】

【実施例1】ジメチルシロキサン単位99.5モル%とメチルビニルシロキサン単位0.5モル%から構成されるジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体生ゴム(平均重合度7,000)100部、BET法比表面積300m²/gのヒュームドシリカ35部、BET法比表面積200m²/gのヒュームドシリカ5部、粘度4.0mPa·sの両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン13

部をニーダーミキサーに投入して、均一になるまで混練した。次いで、120℃で2時間加熱処理してシリコンゴムベースを得た。このシリコンゴムベース100*

*部に、式：

【化10】

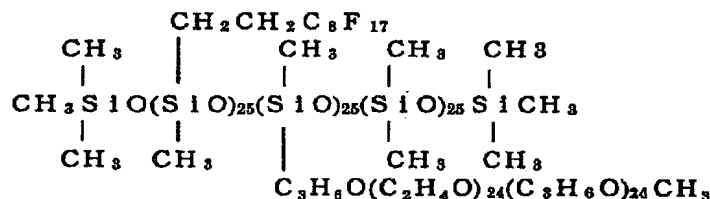


で示されるパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサン3.0部、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ)ヘキサン0.5部を添加して、2本ロール上で均一になるまで混合してシリコンゴム組成物を得た。得られたシリコンゴム組成物を170℃、圧力30kg/cm²の条件下で10分間圧縮成形して厚さ2mmのシリコンゴムシートを得た。このシートをさらに200℃で4時間オープン加熱をして硬化を完結させた。得られたシリコンゴム表面の水およびヘキサデカン(C₁₆H₃₄)に対する接触角を測定して、その結果を表1に示した。同様に上記においてパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンの配合量を1部および2部とした以外は上記と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、続いて、シリコンゴムシートを作成した。これらの特性を上記と同様にして測定した。これらの結果を表1に示した。

【0037】

※

【化11】



で表されるパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサン2.0部をニーダーミキサーに投入して、均一になるまで混練した。次いで100℃で2時間加熱処理してシリコンゴムベースを得た。このシリコンゴムベース148部に、メチルブチノール0.9重量部を均一に混合した。次いで、これに塩化白金酸のイソプロピルアルコール溶液を、上記ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体に対して、塩化白金酸中の白金金属が50ppmとなる量均一に混合して、シリコンゴム組成物を調製した。得られたシリコンゴム組成物を、実施例1と同様にして硬化させてシリコンゴムシートを得た。このシリコンゴムシート表面の水に対する接触角を測定した。その結果を表2に示した。同様に上記においてパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンの配合量を1部とした以外は上記と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、続いて、シリ

10※【比較例1】実施例1において、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを配合しなかった以外は実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、続いて、シリコンゴムシートを得た。このシリコンゴムシートの水およびヘキサデカンに対する接触角を測定して、その結果を表1に併記した。

【0038】

20【実施例2】粘度が2,000mPa・sである、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体(ビニル基含有量0.8重量%)100重量部、粘度20mPa・sである、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン3重量部、表面がヘキサメチルジシラザンにより前もって疎水化処理されたBET法比表面積180m²/gのヒュームドシリカ30部と、式：

【化11】

コンゴムシートを作成した。これらの特性を上記と同様にして測定してそれらの結果を表2に示した。

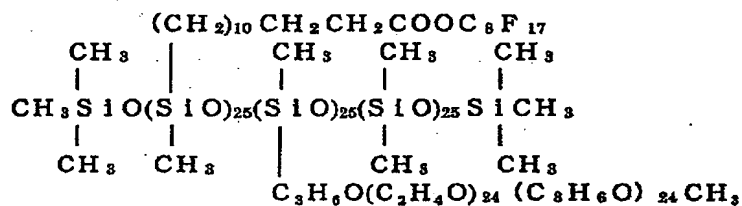
【0039】

40【比較例2】実施例2において、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを配合しなかった以外は実施例2と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、続いて、シリコンゴムシートを得た。このシートの水に対する接触角を測定して、その結果を表2に併記した。

【0040】

【実施例3】粘度が2,000mPa・sである、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン100重量部、表面がヘキサメチルジシラザンにより前もって疎水化処理されたBET法比表面積180m²/gのヒュームドシリカ15部、式：

【化12】



で表されるパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサン 3 部をニーダーミキサーに投入して、均一になるまで混練した。次いで 100℃ で 2 時間加熱処理してシリコーンゴムベースを得た。このシリコーンゴムベース 125 部に、メチルトリメトキシシラン 7 重量部と、テトラブチルチタネート 1.5 重量部を均一に混合して、シリコーンゴム組成物を調製した。得られたシリコーンゴム組成物をシート成形用金型に入れ、室温下で 2 週間放置して、厚さ 2 mm のシリコーンゴムシートを得た。このシリコーンゴムシートの水に対する接触角を測定して、その結果を表 3 に示した。同様に上記においてパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンの配合量を 1 部および 2 部とした以外は上記と同様にし*

*でシリコーンゴム組成物を調製し、続いて、シリコーンゴムシートを作成した。これらの特性を上記と同様に測定した。これらの結果を表 3 に示した。

【0041】

【比較例 3】実施例 3 において、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを配合しなかった以外は実施例 3 と同様にしてシリコーンゴム組成物を調製し、同様にしてシリコーンゴムシートを得た。このシートの水に対する接触角を測定し、その結果を表 3 に併記した。

【0042】

【表 1】

	実験番号	パーフルオロ基含有ポリジオルガノシロキサンの添加量 (部)	接触角 (度)	
			水	ヘキサデカン
実施例 1	1	3	112	28
	2	2	110	27
	3	1	110	25
比較例 1	4	0	107	20

【0043】

※ ※ 【表 2】

	実験番号	パーフルオロ基含有ポリジオルガノシロキサンの添加量 (部)	接触角 (度)
実施例 2	5	2	109
	6	1	108
比較例 2	7	0	106

【0044】

☆ ☆ 【表 3】

	実験番号	パーフルオロ基含有ポリジオルガノシロキサンの添加量 (部)	接触角 (度)
実施例 3	8	3	119
	9	2	116
	10	1	110
比較例 3	11	0	108

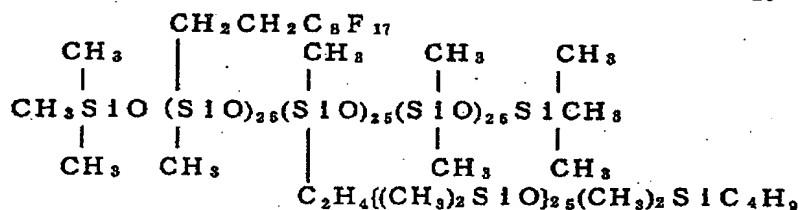
【0045】

【実施例 4】ジメチルシロキサン単位 99.5 モル%とメチルビニルシロキサン単位 0.5 モル%から成る、ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体 (平均重合度 7,000) 100 部、BET 法比表面積 300 m²/g のヒュームドシリカ 35 部、BET 法比表面積 200 m²/g のヒ

ュームドシリカ 5 部、粘度 40 mPa・s の両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー 13 部をニーダーミキサーに投入して、均一になるまで混練した。次いで 120℃ で 2 時間加熱処理してシリコーンゴムベースを得た。このシリコーンゴムベース 100 部に、

式：

【化 13】



で表されるパーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサン1部、テトラフルオロエチレン樹脂粉末（三井デュボンフロロケミカル株式会社製；商品名テフロン6CJ）2部、2，5-ジメチル-2，5-ジ（ターシャリブチルパーオキシ）ヘキサン0.5部を添加し、2本ロール上で均一になるまで混合してシリコンゴム組成物を得た。このシリコンゴム組成物の可塑性は385であった。また、間隙9mmの2本ロールから取り出したシートを3時間放置した後、ミル収縮測定用円筒状打ち抜き刃（直径11cm）で切り出した円形のシートの重量は88gであった。また、得られた硬化性シリコンゴム組成物を170℃、圧力30kg/cm²の条件下で10分間圧縮成形して厚さ2mmのシリコンゴムシートを得た。このシートをさらに200℃で4時間オープン加熱を行なった。シートの透明性は良好であった。

【0046】

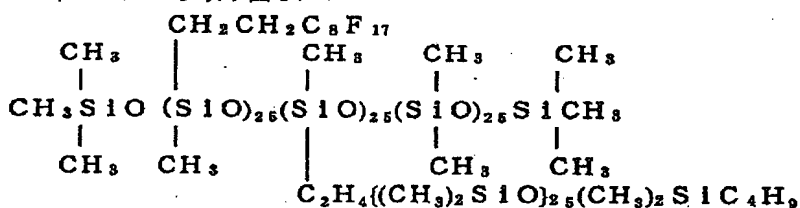
【比較例4】実施例4において、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを配合しなかった以外は実施例4と同様にしてシリコンゴム組成物を調製した。このシリコンゴム組成物の可塑性は399であった。また、間隙9mmの2本ロールから取り出したシー*

*トを3時間放置した後、ミル収縮測定用円筒状打ち抜き刃（直径11cm）で切り出した円形のシートの重量は94gであり、上記実施例4で得られたシリコンゴム組成物の場合に比べて、ミル収縮が大きいこと、即ち、シリコンゴム組成物シートの経時変化が大きく、シリコンゴム組成物シートの収縮率が大きく、形状保持性に劣ることが分かった。また、このシリコンゴム組成物を実施例4と同様に硬化してシリコンゴムシートを作成したところ、シートの透明性は実施例4で作成したシリコンゴムシートの透明性よりも劣っていた。

【0047】

【比較例5】実施例1において、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンの替わりに、特開平9-226529号公報に記載の下記に示されるγトリフルオロプロピル基含有ポリジオルガノシロキサンを配合した以外は実施例1と同様にしてシリコンゴム組成物を調製し、続いて、シリコンゴムシートを得た。このシリコンゴムシートの水に対する接触角を測定して、その結果を表1に示した。その結果、水に対する接触角は108°であった。

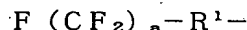
【化14】



【0048】

【発明の効果】本発明のシリコンゴム組成物は、下記パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサンを0.01～50重量%含有するので硬化後、撥水性、撥油性に優れたシリコンゴムになり得るという特徴を有する。（F1）側鎖にポリオキシアルキレン基含有有機基、炭素数12以上のアルキル基およびポリジアルキルシロキサン鎖含有有機基からなる群から選択される有機基を有し、かつ、側鎖または分子鎖末端に（F2）-

般式：



（式中、R¹はアルキレン基、アルキレンオキシアルキレン基、またはアルキレン鎖の途中に=COないし-COO-が存在する基であり、aは3以上の整数である。）で表されるパーフルオロアルキル基含有有機基を有し、重量平均分子量が1,000以上である、パーフルオロアルキル基含有ポリジオルガノシロキサン。

フロントページの続き

(72) 発明者 正富 亨

千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウ

コーニング・シリコン株式会社研究開発

本部内

F ターム(参考) 4J002 BD123 BD133 BD143 BD153

BD163 CP031 CP041 CP081

CP082 CP141 CP182 DD077

DE177 DJ016 EC077 EG047

EK037 EK047 EZ047 FB116

FD010 FD016 FD040 FD060

FD090 FD147 FD160 GN00